

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**MicroPatent® PatSearch FullText: Record 1 of 1**

Search scope: US EP WO JP; Full patent spec.

Years: 1976-2001

Text: Patent/Publication No.: JP63002117

[no drawing available]

[Download This Patent](#)

[Family Lookup](#)

[Go to first matching text](#)

**JP63002117**

**VAPOR DEPOSITION TYPE RECORDING MEDIUM AND IT'S PRODUCTION**

**MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

**Inventor(s): KUGIMIYA KOICHI ; NAKAMURA NOBUO ; NOCHI KIDAI**

**Application No. 61145190, Filed 19860620, Published 19880107**

**Abstract: PURPOSE:** To improve durability by providing a coating layer in which a fluorine-contg. lubricant equiv. to 0.5 monomolecular layer or above remains even after cleaning by a good solvent onto the surface of a vapor-deposited layer.

**CONSTITUTION:** The surface of the vapor-deposited layer is subjected to an activation treatment by a plasma treatment or glow treatment and thereafter, the coating layer in which the fluorine-contg. lubricant equiv. to 0.5 monomolecular layer remains or above is formed on the surface thereof by an operation for coating the lubricant. The surface is clean and contaminants do not stick to the vapor-deposited film right after the formation of said film. A lubricant layer having the secure bond is formed as the contaminating layer does not exists if the layer in said state is subjected to the coating of the lubricant or the like. The still durability is thereby improved.

**COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio**

**Int'l Class: G11B00566; G11B00572**

**MicroPatent Reference Number: 000155262**

**COPYRIGHT: (C)JPO**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-2117

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)1月7日

G 11 B 5/66  
5/727350-5D  
7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 蒸着型記録媒体及びその製造方法

⑭ 特 願 昭61-145190

⑮ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑯ 発 明 者	釘 宮 公 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	中 村 信 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	能 智 紀 台	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 中尾 敏 男	外1名	

## 明 細 書

## 1、発明の名称

蒸着型記録媒体及びその製造方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 良溶媒による洗浄後においても0.5単分子層相当以上の含弗素滑剤が残存する滑剤層を蒸着層表面に設けたことを特徴とする蒸着型記録媒体。
- (2) 表面活性化処理直後、含弗素滑剤層を形成するための処理を行うことにより、当該滑剤の良溶媒による洗浄後においても0.5単分子層相当以上の含弗素滑剤が残存する滑剤層を蒸着層表面に形成する蒸着型記録媒体の製造方法。
- (3) 表面活性化処理が、プラズマ処理又はグロー処理のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蒸着型記録媒体の製造方法。
- (4) 表面活性化処理が、コロナ放電処理であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蒸着型記録媒体の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は磁気記録など、接触型の記録媒体として、電子記録機器に広く使用される蒸着型の記録媒体及びその製造方法に関する。

## 従来の技術

塗布型記録媒体においては、塗布層に多量の滑剤を混入し、よって、長期の使用にわたっても、滑剤がとぎれることもなし供給され、異常な摩耗を生ずることを防いでいる。

一方、蒸着型記録媒体においては、やはり滑剤があるものの、わずかなピンホール等の隙間を除いて、表面層に薄く塗布されているにすぎない。従って、反復使用するに伴って、滑剤が枯渇してゆく。

## 発明が解決しようとする問題点

蒸着型記録媒体では、滑剤層が薄く表面に形成されているのみであるため、同一個所を何度も反復摩擦する再生、即ち、スチル再生においては、滑剤が消耗され、数分のうちに、蒸着された膜が

破壊されるといった問題点があり、実用化を妨げる一要因となっている。

#### 問題点を解決するための手段

良溶媒による洗浄後においても0.5単分子層相当以上の含弗素滑剤が残存する被覆層を蒸着層表面に設ける。

#### 作用

上記のような条件に適合する膜であれば、耐久性が著しく改善される。

#### 実施例

上述のステル再生における劣化、破壊の研究の結果、非常に薄い層、単分子層程度であっても強く固着している層を形成しておれば、ステル再生における耐久を改善し得ることを見出した、と同時に滑剤を完全に溶解する良溶媒で洗浄しても、完全に除去し得ず、ほぼ単分子層の1/2相当以上の滑剤が強固に吸着、残存していれば、上述のいわゆるステル耐久が大巾に改善されることが判明した。

このような強固な結合の実施は、蒸着膜表面の

このように強固に結合された滑剤が表面の約1/2以上を被覆している場合には、前述のステル耐久の試験においても、滑剤が強固に結合したままになり、容易に消失することがなく、従ってステル耐久が改善される。又、表面層の約1/2以上が被覆されているため、露出している表面と、磁気ヘッドなどの摩擦材との真の接触が妨げられる。従って、ステル耐久が大巾に改善されていると推定される。

以下に、より具体的に実施例を説明する。

薄膜媒体として、10 $\mu$ m厚のPETフィルムを使用し、その上に、粒径30~500 $\text{\AA}$ のSiO<sub>2</sub>微粒子をIPAに分散せしめて30~50 $\mu$ g/ $\mu$ m<sup>2</sup>付着せしめた。続いて、真空室内に充填し、Co<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>合金を0.2 $\mu$ m厚に電子ビーム蒸着した。この時、少量の酸素を導入し、表面を幾分酸化せしめることによって、表面を硬化させると同時に、滑剤などが吸着し易い活性基を導入せしめた。さらに逆の面に、炭素粉を充填したポリウレタン樹脂を0.4 $\mu$ m厚塗布、硬化せしめた後、滑剤を

活性化処理による。即ち、プラズマ処理、グロー処理、コロナ処理などである。又、蒸着直後、汚染のない状態で直ちに、滑剤を塗布しても同じ効果を得る。

以上の活性化処理後、滑剤塗布操作により、効果の大きな0.5単分子層以上の滑剤を表面に形成せしめる。

蒸着膜形成直後は、表面は清浄であり汚染物質が付着していない。この状態において、滑剤を塗布などすると汚染層を界在しないため、強固な結合をした滑剤層が形成される。一方、蒸着膜形成後、大気中に取り出すなり、真空中に長時間放置すると、雰囲気中の汚染物質、メタン、油分が吸着される。このため、優れた滑剤である弗素系滑剤ののりが悪く、結合強度が弱く、すぐに消失し易い。したがって、この場合には、プラズマやグロー処理、コロナ処理などによって、表面の汚染を除去すると同時に、表面欠陥を導入し、そのため、弗素系滑剤が強固に記録媒体表面に結合される。

塗布し、12.5mm巾に裁断、カセットに装填した。以上が一般的な従来例である。

表面活性化処理として、2KV、0.1 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>のコロナ放電、Ar(1~10%O<sub>2</sub>混入)の0.1Torr、200Wのプラズマ処理を、滑剤塗布直前に行って、滑剤付与率向上を図った。又、蒸着直後、真空室内で直ちに滑剤を塗布し、一実施例とした。

蒸着直後、真空室内から取り出し、接触角を水を用いて測定すると、約40度と比較的濡れ易い。ところが一昼夜たつと、70~80度にまで増加し、又、表面にCH系の汚染物質が多量に付着した事がESCA等の解析で判明した。このような汚染物を、前述のプラズマやコロナによる活性化処理を行うと、接触角は20度以下と非常に小さくなり、濡れ易くなったこと、即ち、表面が非常に活性になっていることが判明した。

以上の従来例、プラズマ処理例、コロナ処理例、蒸着直後塗布例の代表的4例について、以下に対比詳述する。

滑剤としては、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH(n $\geq$ 10)、

$C_nF_{2n+1}$ ,  $C_2H_5OH$  ( $n \geq 10$ ),  $(C_nF_{2n+1}OCO)$ ,  $(C_mH_{2m+1})C_2H_5COOH$  ( $n, m \geq 10$ ),  $(C_nF_{2n+1}OCO)(C_mH_{2m+1})C_2H_5CO$  ( $n, m \geq 10$ ) や  $(C_nF_{2n+1}O)_3PO$  ( $n \geq 10$ ) を用いた。ステル耐久試験としては、VHS型VTRを用い、テープ巻取部にかかる張力を40gに調整し、ステル状態にしたまま、再生画像が完全に消失する、即ち、蒸着膜が完全にはげおちるまでの時間(分)をみた。なお、この時滑剤量はすべて60Å厚塗布した。

この結果、従来例では、カルボン酸系、P系で5~10分、アルコール系やカルボニル系では5分以下であった。本発明例では、いずれの処理においても、前二者では、30分以上、後二者では5~10分であり、大巾な改善が認められた。なお、いずれの例においても滑剤量は50~60Å厚相当の量である。一般に、カルボニル系やP系は、蒸着膜表面の酸化物や水酸基に強固に結合し、且つ、表面に立ったF基によって摩擦が減少することが知られている。本発明におけるプラズマ処理などの付与効果を詳しく見るため、次のように

で約200Å厚に相当する。同図破線は、得られた塗布膜を洗浄した後のF濃度を示す。約300ppm以上で12Å厚相当になっていることを示し、それ以下では、塗布量が全量残っていることを示す。即ち、IPAによる洗浄によっても取れない強固な結合をした滑剤が12Å厚相当まであることを示す。使用している滑剤の長さは、約20Åと算定し得ることから、0.6単分子層厚に相当していることが判る。

同様の手法によって、種々の処理を行って、色色な滑剤を塗布した場合における、強固な結合度数(洗浄後に残った滑剤の分子層厚さ)を求めた。

次に、前述のステル耐久(分)を求め、これと対比するため、第1表に結果をまとめた。

(以下 余 白)

洗浄による結合強度の変化を測定した。

滑剤を付与した蒸着膜をIPA(イソプロピルアルコール)中に、一定時間浸し、取り出して、表面に残存するF濃度をESCAにより測定する。第1図に示すように、表面のF濃度は、洗浄後1分程ではほぼ一定値になる。従って以下、洗浄3分後でのF値をもって、洗浄後のF濃度と定義する。このF濃度は第2図に示すように、初期の塗布量に拘らず一定値を示す。本図実線は、滑剤( $C_{18}F_{37}$ ,  $C_2H_5COOH$ )をIPA、アノン混液中に一定濃度(100~20000ppm)溶かし、記録媒体上に4μm厚に塗布し乾燥した後、ESCAでF濃度を測定した結果を示す、約5000ppmまで直線的にF値は増大し、表面濃度を示しているが、それ以上では厚くなりすぎ、飽和しているのが判る。ちなみにESCAによるCの量は、約5000ppm以上で完全に消失し、上の見方を裏づけている。第2図の縦軸はESCA値を相対的に示しているが、滑剤の比重を約1とした場合の厚さÅに換算して対応せしめてある。即ち、5000ppm

表 1 第 1 表

処 理	滑 剤	ステル耐久(分)	結合度数 (単分子層)
従 来 例	(A) $C_nF_{2n+1}C_2H_5COOH$	7 ~ 10	0.3
	(B) $C_nF_{2n+1}C_2H_5OH$	2 ~ 4	0.3以下
	(C) $C_nF_{2n+1}OCO$ $(C_mH_{2m+1})$	5 ~ 7	0.3
	(D) $C_nF_{2n+1}OCO$ $(C_mH_{2m+1})$	3 ~ 5	0.3以下
	(E) $(C_nF_{2n+1}O)_3PO$	7 ~ 10	0.3

第1表-2

処 理	滑 剤	スチル耐久(分)	結 合 度 数 (単分子層)
	(A) $C_nF_{2n+1}C_2H_4COOH$	40 ~ 70	0.9
	(B) $C_nF_{2n+1}C_2H_4OH$	6 ~ 7	0.3
プラズマ処理	(C) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5COOH$	30 ~ 65	0.8
	(D) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5CO$	6 ~ 10	0.3
	(E) $(C_nF_{2n+1}O)_3PO$	50 ~ 75	1.0

第1表-4

処 理	滑 剤	スチル耐久(分)	結 合 度 数 (単分子層)
	(A) $C_nF_{2n+1}C_2H_4COOH$	30 ~ 40	0.5
	(B) $C_nF_{2n+1}C_2H_4OH$	6 ~ 8	0.3 以下
蒸着値后	(C) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5COOH$	30 ~ 40	0.5
	(D) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5CO$	6 ~ 8	0.3
	(E) $(C_nF_{2n+1}O)_3PO$	35 ~ 45	0.7

第1表-3

処 理	滑 剤	スチル耐久(分)	結 合 度 数 (単分子層)
	(A) $C_nF_{2n+1}C_2H_4COOH$	35 ~ 45	0.6
	(B) $C_nF_{2n+1}C_2H_4OH$	6 ~ 7	0.3 以下
コロナ処理	(C) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5COOH$	35 ~ 60	0.6
	(D) $\begin{matrix} (C_nF_{2n+1}OCO) \\ (C_mH_{2m+1}) \end{matrix} > C_2H_5CO$	6 ~ 9	0.3
	(E) $(C_nF_{2n+1}O)_3PO$	40 ~ 55	0.7

第1表の結果を第3図に図示する。同図より明らかなように0.5単分子層厚に相当する所から、急激にスチル耐久が改善されているのが明らかである。

0.5単分子層厚の所で急に特性が変化する理由は不明であるが、強固な結合であっても、被覆する面積が少ないと、磁気ヘッドなどの接触体が蒸着面に直接接触し、摩耗を生ずるものと考えられる。半分以上の面積が滑剤で覆れている時には、まだらではあるが、ほぼ全面に均等に分布し、よって、接触体との直接の接触を防止し、従って、スチル耐久を大巾に改善するものと考えられる。

なお、アルキル基を含むものは、有機フィルムの表面にも塗れやすく、従って、表面のみならず裏面にも多量の滑剤を塗布できる。従ってVTRテープのように巻き取るような使用にあたっては、表面の消耗した滑剤を裏面から転写供給できるので、より好しいと云える。

又、以上の説明では、単体の滑剤について説明を行ったが、これらの滑剤を複合しても同様の効

果のある事、又、他の化合物においても、本発明の原理から明らかなように0.5単分子層厚以上の強固な結合を有するものであれば、同じ効果を示すことはいうまでもない。

#### 発明の効果

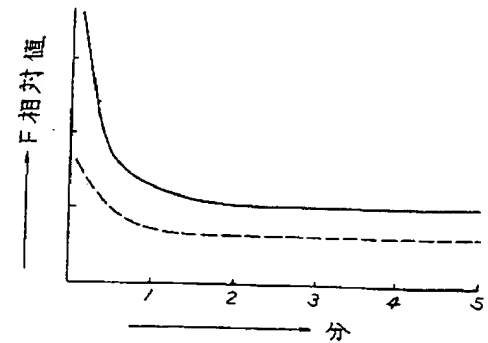
以上の説明で明らかなように0.5単分子層厚相当の強固な結合を有する弗素系滑剤により、従来実現できなかったステル耐久性の大巾な向上が実現できた。これにより、VTRなどにおいては、ステル状態に5-15分保っても、記録媒体が傷まない、又、ディスクなどの応用においても、同様の長時間の耐久が実現された。

#### 4、図面の簡単な説明

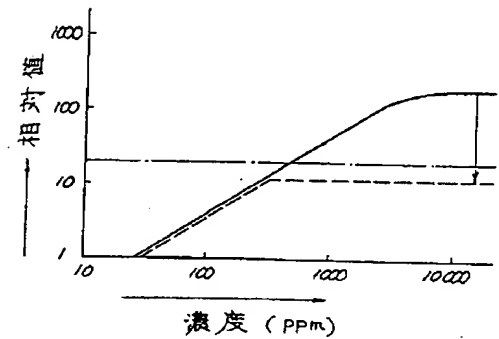
第1図は、洗浄時間と表面濃度の関係を示すグラフ、第2図は、塗布濃度と検出するF測定値との関係を示すグラフ、第3図は、残留する弗素濃度(層厚)へのステル耐久の依存性を示すグラフである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

